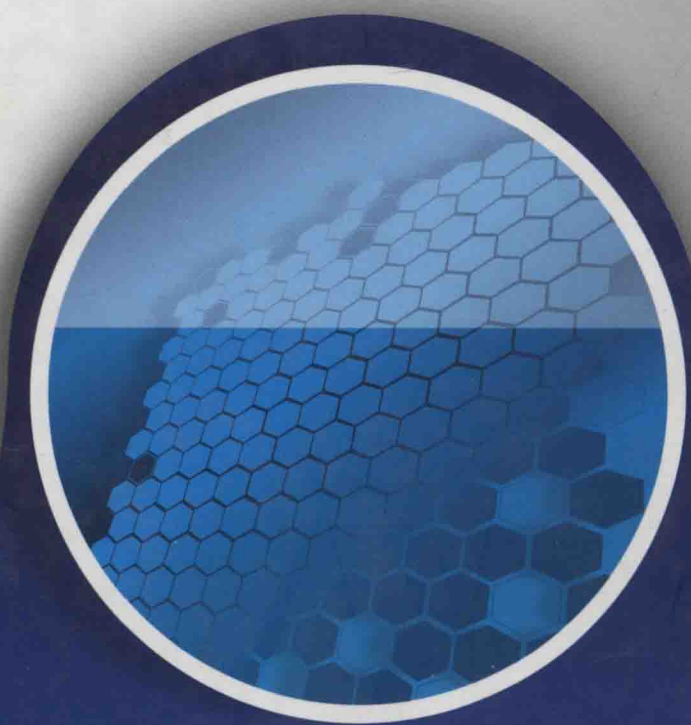


纳米科学进展系列

纳孔材料进展

Advances in Nanoporous Materials

Stefan Ernst



原版引进



科学出版社



科爱传播

化学化工

·导读版·

本书的目录和前言均已译成中文，正文保留英文原版。另附中国科学院青岛生物能源与过程研究所赵学波研究员所作中文导读一篇。

纳孔材料是指孔径尺寸在大约0.2-50nm，并且不论其化学组成、来源（天然的或合成的）和结构属性（无定型或晶体）的所有固体孔材料。

本书首先全面评述了沸石分子筛膜的制备、吸附/分离特性以及其在工业上的应用，新的合成概念和沸石分子筛膜的前景。其次综述了沸石分子筛在芳构化过程中的工业应用。然后介绍了介孔非硅分子筛的制备和性质，并且呈现了这种材料在传统应用领域（催化和分离）和电化学、传感器等领域的多种多样的潜在应用前景。最后，介绍了全面的、有关含过渡金属微孔磷酸铝和磷酸硅铝晶体作催化剂的催化反应，强调了这些材料在烃类酸和（或）双功能转化、选择性氧化、烯烃二聚/齐聚反应方面的潜在应用。

主要特点:

- 本书全面综述了纳孔材料的最新研究进展及其应用。
- 图文并茂、条理清晰，附有丰富的参考文献资源。
- 本书编者，如Stefan Ernst博士、Yaghi教授等，均为相关领域的知名科学家。
- 适合材料、化学化工、环境等领域的师生、科研人员阅读参考。

科学出版社 科爱传播

<http://www.kbooks.cn>
editor@kbooks.cn

销售分类建议：材料/纳米材料

此版本仅限在中华人民共和国境内销售



www.sciencep.com

ISBN 978-7-03-030570-1



9 787030 305701 >

定价：99.00 元



科 学 传 播

化学化工

纳 米 科 学
进 展 系 列

纳 孔 材 料 进 展

Advances in Nanoporous Materials

· 导读版 ·

科 学 出 版 社



Advances in Nanoporous Materials

纳孔材料进展

Stefan Ernst

科学出版社

北京

图字:01-2011-1543 号

This is a annotated version of
Advances in Nanoporous Materials
by **Stefan Ernst**

Copyright © 2009 Elsevier Inc.
ISBN: 9780444531797

Authorized English language reprint edition published by the Proprietor.
ISBN 13:9789812728944

Copyright © 2010 by Elsevier(Singapore)Pte Ltd. All rights reserved.

Elsevier(Singapore)Pte Ltd.

3 Killiney Road

08 01 Winsland House 1

Singapore 239519

Tel:(65)6349-0200

Fax:(65)6733-1817

First Published 2011

<2011>年初版

Printed in China by Science Press under special arrangement with Elsevier (Singapore) Pte Ltd. This edition is authorized for sale in China only, excluding Hong Kong SAR, Macao SAR and Taiwan. Unauthorized export of this edition is a violation of the Copyright Act. Violation of this Law is subject to Civil and Criminal Penalties.

本书英文影印版由 Elsevier (Singapore) Pte Ltd. 授权科学出版社在中国大陆境内独家发行。本版权在中国境内(不包括香港和澳门特别行政区以及台湾)出版及标价销售。未经许可之出口,视为违反著作权法,将受法律之制裁。

图书在版编目(CIP)数据

纳孔材料进展=Advances in Nanoporous Materials:英文/(德)恩斯特(Ernst, S.)
主编. —北京:科学出版社,2011
ISBN 978-7-03-030570-1

I. ①纳… II. ①恩… III. ①纳米材料:多孔性材料-简介-英文 IV. ①TB383
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 043959 号

责任编辑:霍志国/责任印制:钱玉芬/封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011年4月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2011年4月第一次印刷 印张:21 3/4

印数:1—1 800 字数:438 000

定价:99.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

导 读

纳孔 (nanoporous) 材料是指孔尺寸为纳米 (nanometer) 级的固体孔材料。提到纳孔材料, 广大读者自然而然地会联想到纳米材料。两者既有联系, 又有区别。纳米材料已经是公共术语, 在过去的二十年, 特别是近十年, 纳米科技是最受关注的科学技术领域。现在, 恐怕不知道“纳米”的人很少, 但了解“纳孔”的, 也许不是很多, 纳孔材料远远没有纳米材料那样为公众所熟知。在阅读本书之前, 有必要对二者的确切含义给予简要说明。

纳米材料和纳孔材料这两个术语中的“纳”字是英文 nano 的音译, 1 纳米 (nm) 等于 10^{-9} 米 (m), 即十亿分之一米, 相当于大约 4 倍铯原子 (225pm) 的尺度, 或大约 40 倍氢原子 (32pm) 的尺度。它是一种尺度的概念, 像厘米、毫米一样, 其本身并没有特殊的物理内涵。人们关注纳米材料, 是因为从 20 世纪 70 年代开始, 科学家观察到当物质尺度达到纳米级以后, 大约是在 1~100nm 这个范围内, 物质有时会出现特殊性能。这种具有既不同于原子、分子, 也不同于宏观物质的特殊性能材料, 即为纳米材料。过去, 人们只注意原子、分子或常见的宏观尺寸, 常常忽略这个中间领域, 而这个领域实际上大量存在于自然界中, 只是以前没有认识到物质在这个尺度范围的特殊性能。80 年代中期, 人们就正式把这类材料命名为纳米材料。随着纳米材料科技的进步和广泛应用, 人们倾向于把尺度在纳米级的材料都称为纳米材料, 多孔固体材料就是其中之一。多孔固体材料的颗粒尺寸可以是纳米级的, 但更多是微米级或毫米级, 甚至更大。然而, 多孔固体材料中的孔道的尺寸和结构, 的确是纳米级的, 被称为纳米结构。这种纳米结构的内涵包括孔道与窗口的尺寸和形状, 孔道的维数和走向, 孔壁的组成与性质等。这种具有纳米结构的纳孔材料可以被视为纳米材料的一种, 从而扩展了纳米材料的范畴。

在描述多孔材料的各项特性指标中, 孔道的大小尺寸是最重要的特征。根据国际纯粹和应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 的定义, 多孔固体材料可以按其孔径分为以下 3 种: 小于 2 nm 为微孔 (micropores); 介于 2~50 nm 之间为介孔 (mesopores), 有时也被称为中孔; 大于 50 nm 为大孔 (macropores)。与其相对应的固体孔材料就自然而然地称为微孔材料 (microporous materials)、介孔材料 (mesoporous materials) 和大孔材料 (macroporous materials)。介孔材料从结构特点和合成规律等方面均不完全相同于微孔材料, 但二者又有很多共同的规律和特征。有些学者将上述 3 种固体多孔材料都称为纳孔材料, 但本书的主编给出的定义是小于

50nm 的多孔材料属于纳孔材料，明确地将大于 50nm 的多孔固体排除在纳孔材料的范畴之外。由此可见，将多孔固体称为纳孔材料，并不是因为这种材料的表观尺寸，而是因为其中的孔的孔道尺寸。当这种孔道尺寸减小到一定程度后，其吸附、扩散性能就会发生显著地变化。人们认识到这种孔材料特性要远远早于对纳米材料特性的认识。早在 1756 年，人们就注意到天然沸石具有可逆的脱水作用。1773 年，Scheele 就观察到气体可以被木炭吸附。气固吸附能产生的原因是多孔固体大的比表面积和微小的孔径尺寸。这种狭小孔道内由于孔壁吸附势能的叠加效应使得气体吸附能力进一步增强。比表面积主要产生于微孔，以活性碳的数千平方米的比表面积为例，至少 90% 的比表面积与小于 2nm 的微孔有关，不到 10% 来自于介孔，而大孔对比表面积几乎没有贡献。所以，本书作者将纳孔材料的范畴定义为微孔材料和介孔材料，而将大孔材料排除在外是有科学道理的。需要指出的是，固体中的孔道结构是多种多样的，具有不同的尺寸和形状。常用的孔径概念是用来描述圆柱形孔道的，对于楔形孔道，常用孔宽来描述。除了 BET 比表面、孔径这些参数外，孔体积也是常用评价纳孔材料特性的指标。通常用 77K 条件下的 N_2 吸附来确定总孔体积，用 273K 条件下的 CO_2 吸附来确定微孔体积。另外，纳孔这一术语并不是 IUPAC 推荐使用的，但它已经是科技界的热门词汇，所以，本书标题中的纳孔材料这种表述本身就是本书的一个亮点。

本丛书的主编是德国凯泽斯劳腾（Kaiserslautern）大学化学系的著名教授斯特凡·恩斯特（Stefan Ernst）博士。凯泽斯劳腾大学始建于 1970 年，是一所强调应用技术的研究型大学。斯特凡·恩斯特博士领导的化工技术科研小组致力于纳孔固体材料作为催化剂和吸附剂的多相催化和分离/纯化研究。在固体酸和双功能沸石分子筛择型催化、胺基催化中心在沸石分子筛中的构建、用纳孔吸附剂脱除 CO_2 和 H_2S 等研究领域做出了很多开创性的研究成果。本书编辑委员会的其他成员也是本领域的著名学者，如加利福尼亚（California）大学的 Yaghi 教授，是当今世界上金属有机骨架化合物（Metal Organic Frameworks, MOFs）合成、表征和应用方面最著名的科学家。

由于纳孔材料丰富的内涵，使得属于其范畴的固体孔材料种类非常多，如硅铝沸石分子筛及其种类繁多的同系物、全硅分子筛、磷酸分子筛及其同系物、活性碳、碳分子筛、碳纳米管、氧化硅、非硅孔材料、金属孔材料、金属有机框架化合物（MOFs）等。其中有些材料在化学催化、吸附、分离、膜分离、膜反应、离子交换、传感器等方面已经起到了极其重要的作用，有些则有广泛的应用前景。具体的应用领域如石油加工、石油化工、煤化工、精细化工等领域中的工业催化剂，分离、净化、干燥领域中的吸附剂，洗涤剂工业、矿厂、放射性废料处理等领域的离子交换材料，医学领域的药物载体、骨材料等。在如此广泛和众多的纳孔材料及其应用的题材中，本丛书的编辑选择了沸石分子筛膜、烃类芳构

化催化剂、介孔非硅材料和微孔磷酸铝催化剂这四个方面的综述构成了本丛书第一卷的内容。选题跨度大、内容宽泛是本卷的一个特点。此外，本卷所收录的每个专题在注重学术方面综述的同时，都介绍了相应孔材料的实际应用或潜在的实用领域，构成了该书的另一个特点。

第1章综述了沸石分子筛膜的现状和前景，是本卷的重点内容。过去人们对沸石分子筛的印象是固体颗粒，本章综述的则是沸石分子筛膜，是一个新的领域，学术价值很高。颗粒状固体分子筛已经广泛用于催化和吸附分离工业领域。当被用作吸附剂时，强调其孔结构、比表面和吸附容量，其操作过程是吸附和脱附交替的间歇操作过程。当被用作催化剂时，除强调上述特性外，还强调其表面化学特性。而对膜状分子筛来讲，强调的则是分子选择性地透过膜材料，因而膜通量和选择性是其最重要的表征和评价指标。将沸石分子筛膜化，或换言之，开发沸石分子筛膜的研究始于80年代末，由已故的新西兰籍英国科学家、英国皇家科学院院士 R. M. Barrer (1910—1996) 率先开始，现在是学术界和工业界的热门研发领域。沸石分子筛膜是现阶段有工业应用前景或已经工业化的3种无机膜材料之一，另外两种是用于氢气分离的钯基金属膜和用于氧气分离的钙钛矿型膜。与有机聚合物膜相比，无机膜具有热稳定性好，抗有机溶剂性强，机械强度大，寿命长等优点。与传统的分离方法相比，膜分离的最大优势是降低分离成本和连续操作过程。本章在介绍膜分离概念、沸石膜的制备、评价和表征的同时，用了很多篇幅综述了沸石分子筛的应用实例。如氢气分离，二氧化碳分离，亲水沸石分子筛膜用于乙醇和丙醇脱水，憎水沸石分子筛膜用于发酵过程中乙醇的移除等。对沸石分子筛膜应用领域的详细总结是本章的亮点之一，读者们应该给予关注。值得一提的是，作者在本章中还简要介绍了金属有机框架化合物分子筛膜的研究现状。金属有机框架化合物作为纳孔材料的研究是近十年才刚刚兴起的，其膜化、表征及应用是近几年才开始的，所以这部分新内容非常值得读者给予关注。还有，本章中沸石分子筛膜反应器的最新研究进展和应用也值得读者们阅读。另外，本章的作者们引用了近400篇相关文献，最新的文献是2009年发表的研究论文。读者在阅读本书内容时，要充分利用好这一丰富的文献资源。

第2章介绍了沸石分子筛催化剂在芳构化过程中的应用进展。沸石分子筛在石油炼制过程和石油化工过程中有广泛的应用，占据技术核心的地位。全世界沸石分子筛催化剂的85%被用在了石油炼制过程中的流化催化裂化工艺过程，用于生产汽油和柴油馏分。人们日常使用汽油中的每个分子，大都出自于沸石分子筛催化剂的孔道。石油炼制过程中的催化重整工艺也是非常重要的烃类加工过程，目的是将烷烃通过芳构化过程生产苯、甲苯和二甲苯，用到的催化剂是含有贵金属的沸石分子筛催化剂。金属中心起脱氢作用，沸石分子筛的酸性中心提供裂化、异构化功能。这两种功能的协同作用，实现了烃类分子的芳构化过程，用

来生产高辛烷值汽油组分和石油化工基本原料。随着环保要求的提高,汽油中苯含量的上限由原来的 3% 变更到 1%, 总的芳烃限制量由 36% 调整到 25%。这种调整使得芳构化过程更主要用来生产基本化工原料。读者可以参考第 99 页的图表,了解苯、甲苯和二甲苯在石油化工过程中的重要基础原料地位,以及与此相关的各种化学反应,如烷基化、烷基转移、异构化、歧化等。这些反应都基于酸性催化反应,本章的主要内容就是综述了这些相关的化学过程和用到的纳孔沸石分子筛催化剂。对从事基础化学研究的读者,本章呈现的石油化工知识可能有些陌生。同样,对化工领域的读者,可能对沸石分子筛这种纳孔材料的相关基础知识了解的不够深入。所以,本章的内容对化学和化工领域的科研工作者都是非常好的参考,可以扩展化学科学工作者的化工视野,可以加强化工从业人员的化学基础,是一种“双功能”的学习材料。

第 3 章的内容是介孔非硅材料及其功能的综述。含硅孔材料如 MCM-41 因其典型的介孔特性为广大科研工作者所熟知。近些年大量出现的介孔材料,如过渡金属氧化物、介孔碳、介孔聚合物、氮化物、介孔半导体等,由于其不含硅,被统称为非硅介孔材料。这些材料除了可以用作催化剂和吸附剂,还可以用来制造纳米器件、传感器、微电子器件等,已经引起了广泛关注。本章系统地综述了这些材料的制备、表征和应用。本章图文并茂,内容全面,条理非常清楚。其中介绍了很多最新的介孔材料,如碳纳米笼等。在本章的最后,作者列出了一个简短的专业术语表,方便读者学习和掌握相关内容。

第 4 章介绍了基于磷酸铝分子筛 (AlPO_4) 和磷酸硅铝分子筛 (SAPO) 的催化剂的催化作用,包括金属磷铝分子筛催化剂 (MeAPOs) 和金属磷酸硅铝分子筛催化剂 (MeAPSOs)。磷铝分子筛由 Wilson 和 Flanigen 等于 1982 年率先合成成功,是继沸石分子筛(硅酸铝分子筛)之后又一个里程碑式的重要进展。这种新型纳孔分子筛的最大特点是可以将多达 20 种元素,包括主族金属与过渡金属以及非金属元素,引入其纳孔骨架,从而形成数百种不同结构的纳孔化合物,在催化领域有广泛的应用前景。

本书为研究生及相关科研人员提供了纳孔材料领域很好的最新进展资料。在阅读本书、学习纳孔材料相关内容的过程中,最好是将该书通读一遍。如果时间有限,或只对某一领域或部分章节比较熟悉和感兴趣,也可以将本书作为一本参考书。该书最后的“主题词索引”(Subject Index)是非常有效的工具。读者通过这个索引,可以查找一些术语的确切含义,查阅某一主题的详细内容,并且可以通过正文引用的参考文献,了解相关主题的研究进展。如果读者对本书内容比较生疏,可以先阅读徐如人院士的《分子筛与多孔材料化学》一书,在中文语境中了解相关背景知识,再阅读这本英文原版综述集,会收到更好的效果。

本书是《纳孔材料进展》丛书的第一卷,仅仅包括了纳孔材料领域众多专题

中的四项内容。由于纳孔材料的科学研究和实际应用范围广阔，进展迅速，让我们共同期待本丛书的后继综述文集早日与读者见面。

赵学波

中国科学院能源科学与技术研究中心
中国科学院青岛生物能源与过程研究所

前 言

《纳孔材料进展》是专门针对各种纳孔固体材料科学和应用方面的新系列丛书。本书是该丛书的第一卷，出版目的是向读者介绍由著名专家撰写的纳孔材料领域有价值的全面综述，范围涵盖纳孔固体材料的所有方面，包括材料的制备和结构、后期合成修饰、表征方法以及其在催化和吸附/分离方面的应用。此外，纳孔材料的潜在应用，如膜、主体/客体化学、环境保护、电化学、传感器、光学器件以及纳孔材料的理论处理和模拟等，也是本系列丛书的内容。

纳孔材料这一术语是指孔径尺寸在大约 0.2~50nm，并且不论其化学组成、来源（天然的或合成的）和结构属性（无定型或晶体）的所有固体孔材料。典型的例子包括沸石及众多化学性质相似的分子筛，介孔氧化物如二氧化硅、硅酸铝等，金属有机框架化合物，层柱状粘土，多孔玻璃，多孔碳及相关材料。

本丛书的第一卷，即本书由 J. Caro 和 M. Noack 开篇，全面评述了沸石分子筛膜的制备、吸附/分离特性以及其在工业上的应用。此外，还讨论了新的合成概念和沸石分子筛膜的前景。

第 2 章中，C. Perego 和 P. Pollesel 综述了沸石分子筛在芳构化过程中的工业应用。他们的综述显示了在这个石油化学分支里，沸石分子筛在生产过程经济优化和系统优化方面起到的极其重要的作用。

第 3 章由 A. Vinu 执笔，介绍了介孔非硅分子筛的制备和性质，并且呈现了这种材料在传统应用领域（催化和分离）和电化学、传感器等领域的多种多样的潜在应用前景。

最后，M. Hartmann 和 S. P. Elangovan 贡献了一个全面的、有关含过渡金属微孔磷酸铝和磷酸硅铝晶体做催化剂的催化反应的文献综述。他们强调了这些材料在烃类酸和（或）双功能转化、选择性氧化、烯烃二聚/齐聚反应方面的潜在应用。

收录在本卷里的这四章综述很明显地反映出纳孔材料领域的多样性和宽泛内容，也表明《纳孔材料进展》这套丛书的内容十分丰富。计划将来每年再多出版 1~2 卷。

最后，主编衷心感谢本书的作者，他们付出了大量的时间和辛勤的努力来完成各自的章节，也衷心地感谢本书的编辑出版人员的付出。愿《纳孔材料进展》这套丛书能够成为高级研究者经常参考的有价值的研究综述文集和新读者了解精

彩纷呈的纳孔材料领域的实用指导工具。

Stenfan Ernst

(赵学波 译)

LIST OF CONTRIBUTORS

Juergen Caro

Leibniz University of Hannover, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Callinstr. 3-3A, D-30167 Hannover, Germany

S.P. Elangovan

Nippon Chemical Industry Co. Ltd., 9-11-1 Kameido, Koto-ku, Tokyo 136-8515,
Japan

Martin Hartmann

Advanced Materials Science, University of Augsburg, Universitätsstr.1,
D-86159 Augsburg, Germany and Erlangen Catalysis Resource Center, Friedrich-
Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 91058 Erlangen, Germany

Manfred Noack

Leibniz Institute for Catalysis at the University Rostock, Berlin Branch (former ACA),
Richard-Willstätter-Str.12, D-12489 Berlin, Germany

C. Perego

Instituto Eni Donegani, Eni S.p.A, Via Fauser 4, 28100 Novara, Italy

P. Pollesel

Eni S.p.A, Refining & Marketing Division, Via Maritano 26, 20097 San Donato
Milanese, Italy

Ajayan Vinu

International Center for Materials Nanoarchitectonics, World Premier International
(WPI) Research Center, National Institute for Materials Science, 1-1, Namiki,
Tsukuba, 305-0044, Japan

PREFACE

This is the first volume of *Advances in Nanoporous Materials*, a new book series devoted to the science and application of all kinds of nanoporous solids. Its intention is to publish comprehensive reviews of lasting value in the field of nanoporous materials written by renowned experts. Its scope covers all aspects of nanoporous solids, including their preparation and structure, their post-synthetic modification, methods for their characterization as well as their application in catalysis and adsorption/separation. Also, their fields of potential applications, for example, membranes, host/guest chemistry, environmental protection, electrochemistry, sensors, optical devices etc., and theoretical treatment and modeling of nanoporous materials are within the scope of the new series.

The term *nanoporous materials* is understood to comprise all kinds of porous solids that possess pore sizes in the range from ca. 0.2 up to ca. 50 nm, irrespective of their chemical composition, their origin (natural or synthetic) and their amorphous or crystalline nature. Typical examples are zeolites and chemically related molecular sieves, mesoporous oxides like silica, silica-alumina etc., metal organic frameworks, pillared clays, porous glasses and carbons and related materials.

This first volume starts with a review authored by *J. Caro* and *M. Noack* that gives an extensive overview on the preparation of zeolite membranes, their properties in adsorption/separation and their use in industrial applications. Moreover, novel synthesis concepts and the future of zeolitic membranes are discussed.

In the second chapter of this volume, *C. Perego* and *P. Pollesel* review the industrial applications of zeolites in aromatics processing. They show that in this branch of petrochemistry zeolite catalysts have gained tremendous importance with respect to optimizing economy and ecology of the production processes.

Chapter 3 by *A. Vinu* addresses the preparation and properties of non-siliceous mesoporous molecular sieves and presents an outlook on the manifold potential uses of these materials in classical applications (e.g., catalysis and separation) and in electrochemistry, sensing etc.

Finally, *M. Hartmann* and *S. P. Elangovan* present a thorough overview over the literature on reactions catalyzed by crystalline microporous

aluminophosphates and silicoaluminophosphates containing transition metals. They highlight their possible usefulness in the acid and/or bifunctional conversion of hydrocarbons, in selective oxidations and in olefin dimerization/oligomerization reactions.

The four chapters presented in this volume impressively reflect the large diversity and the manifold aspects of nanoporous materials and, hence, the broad scope of *Advances in Nanoporous Materials*. For the future, it is planned to publish an additional one or two volumes annually.

Finally, the editor would like to express his sincere gratitude to the authors who spent much time and great efforts on their chapters and to the members of the editorial board for their input. It is hoped that *Advances in Nanoporous Materials* turns out to be both a valuable collection of reviews regularly consulted by the advanced researchers and a useful guide for newcomers to the fascinating and multifaceted world of nanoporous materials.

Stefan Ernst
Editor